

В этом выпуске:

ПЕРВЫЕ СООБЩЕНИЯ

Царит ли FeO_2 в земных глубинах?

По утверждению англоязычной версии Википедии на сегодняшний момент известно лишь около десяти различных оксидов железа (не считая гидроксидов). В работе [1] исследователями из США и Китая был обнаружен совершенно новый оксид: FeO_2 , имеющий структуру пирита (FeS_2) (рис. 1).

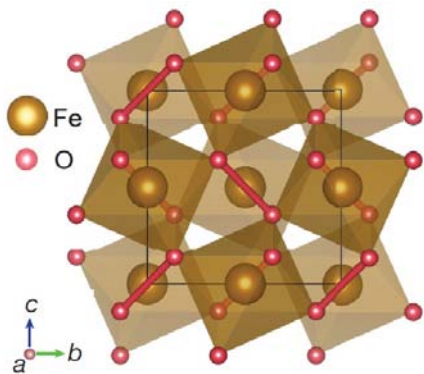


Рис. 1. Схематическое изображение кристаллической структуры FeO_2 .

Оказалось, что данное вещество может быть синтезировано из обычного гематита (Fe_2O_3) под высоким давлением (78 ГПа) и при температурах около 1800 К. Результаты компьютерного моделирования (расчеты в рамках теории функционала плотности) показывают, что при еще более высоких давлениях FeO_2 становится стабильнее, чем монооксид железа (FeO) и гематит.

Данный результат, очевидно, чрезвычайно важен для геофизики, так как до настоящего времени предполагалось, что нижняя часть мантии Земли (660–2900 км) состоит преимущественно из минералов – магнезиовюстита (Mg,Fe)O и силикатных перовскитов (Mg,Fe,Al)(Al,Fe,Si)O₃ (т.н. бриджманит) [2], и соответственно многие геологические модели, включая модель конвекции тепловых потоков в мантии Земли, возможно нуждаются в пересмотре.

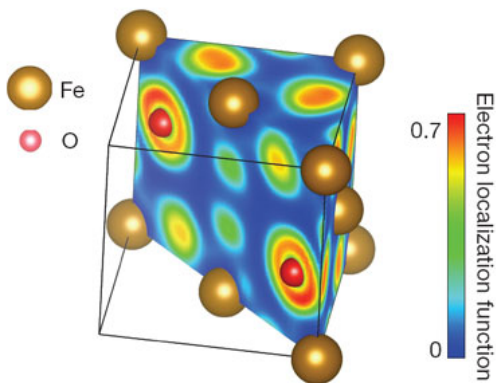
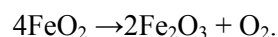


Рис. 2. Функция электронной локализации, описывающая распределение электронов в решетке FeO_2 .

Кроме того, достаточно интересен тот факт, что при разложении диоксида железа может выделяться значительное количество кислорода



Таким образом, “всплывание” из глубин Земли более стабильного при высоких давлениях FeO_2 должно сопровождаться выделением кислорода. Возможно, именно оно способствовало появлению свободного кислорода в земной атмосфере.

И далее ...

ГРАФЕН

- 2 Адсорбция наночастиц меди на дефектный графен

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ

- 3 Уроки природы. Иерархическая структура жилок листа вдохновила на создание эффективных пористых материалов

МУЛЬТИФЕРРОИКИ

- 5 Магнитоэлектрический эффект учится читать

КОНФЕРЕНЦИИ

- 7 Advances in Quantum Transport in Low Dimensional Systems, 4-5 September 2017, University College London, London, UK

International conference “Cutting-Edge Topics in Quantum Materials” (Paris-Edge2017), 16-19 October 2017, ESPCI Paris, France

С.Стрельцов

1. Q.Hu et al., Nature 534, 241 (2016).

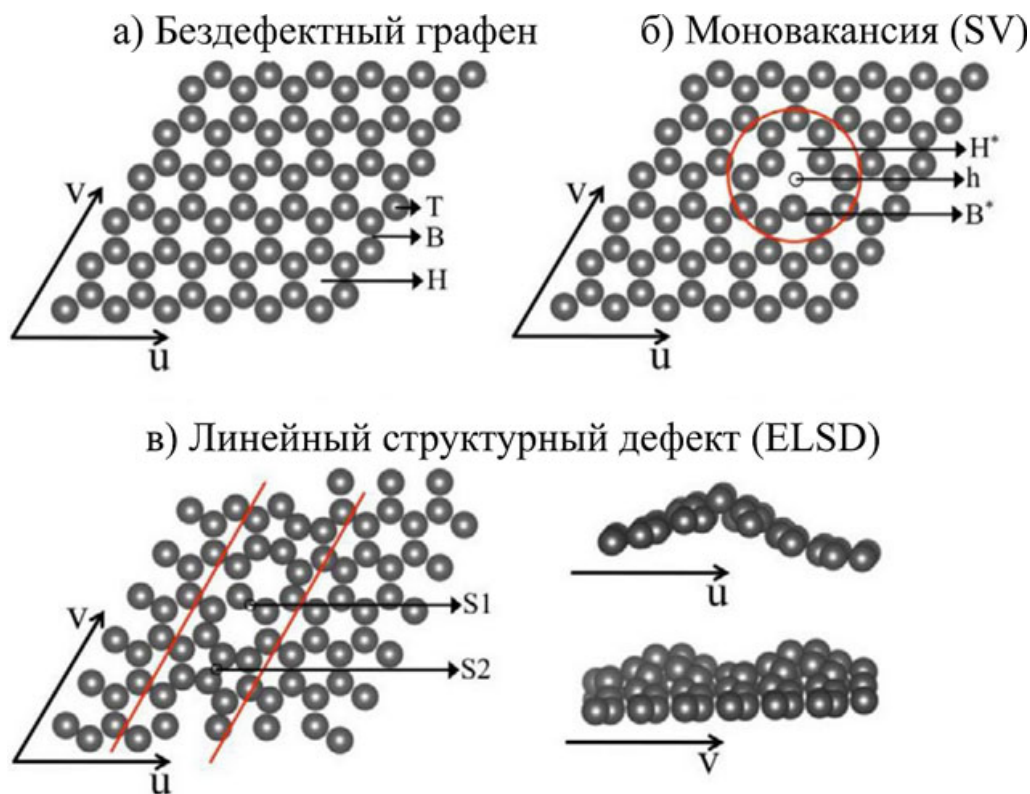
2. O.Tschauner et al., Science 346, 1100 (2014).

ГРАФЕН

Адсорбция наночастиц меди на дефектный графен

Графен с адсорбированными на его поверхности наночастицами металлов рассматривается в качестве эффективного материала для альтернативной энергетики. В частности, имеющиеся в литературе оценки указывают на то, что дефектный графен с наночастицами меди мог бы стать неплохим кандидатом для электродов в прямых боргидридных топливных элементах, интерес к которым вызван их

возможным применением в портативных устройствах благодаря высоким параметрам емкости и плотности энергии. С целью стимулирования экспериментальных исследований в данной области авторы работы [1], прибегнув к компьютерному моделированию, изучили природу взаимодействия атомов меди и наночастиц Cu_n различного размера ($n = 4, 5, 6, 7, 13$) с бездефектным идеальным графеном, а также с графеном, содержащим моновакансию (SV) и так называемый линейный структурный дефект (ELSD), сформированный парами углеродных пяти- и шестиугольников (см. рис.).



а - Модель бездефектного графена, б - графена содержащего моновакансию, в - линейный структурный дефект

Вычисления авторы проводили в программе VASP в рамках теории функционала плотности как без учета ван-дер-ваальсового взаимодействия (функционал PBE), так и принимая его во внимание (функционал optB86b-vdW). Первоначальную геометрию наночастиц меди они получали из DFT-расчетов, выполненных в пакете Gaussian09 на уровне теории B3LYP/LANL2DZ. В итоге авторы отмечают, что моновакансия является достаточно эффективным “узлом притяжения” наночастицы. Так, кластеры Cu_n адсорбируются на SV-графен гораздо сильнее, чем на недеформированный или ELSD-графен. При этом энергия адсорбции, определяемая традиционно как разность энергии комплекса графен- Cu_n и суммы энергий изолированных графена и соответствующей наночастицы, не зависит существенно от эффективных размеров медного кластера. Также исследователи установили, что в процессе адсорбции SV-графен заметно искажается, в то время как ELSD-графен, напротив, достаточно

стабилен. Однако сама наночастица деформируется сильнее как раз в случае адсорбции на ELSD-графен. Авторы особо подчеркивают, что взаимодействие Cu_n с дефектным графеном является локальным. Другими словами, только ближайшие к области контакта атомы меди активно участвуют в перераспределении заряда и играют ключевую роль при взаимодействии. Таким образом, чем крупнее кластер меди, тем меньше структурные и электронные искажения он претерпевает в процессе адсорбции. Например, наибольшая из рассматриваемых в работе [1] наносистема Cu_{13} в значительной степени сохраняет свойства отдельной молекулы при адсорбции, что, по мнению авторов, делает Cu_{13}/SV -графен наиболее перспективным кандидатом в материалы для электродов прямых боргидридных топливных элементов.

М. Маслов

I. D.E. García-Rodríguez et al., *Appl. Surf. Sci.* **412**, 146 (2017).

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ

Уроки природы. Иерархическая структура жилок листа вдохновила на создание эффективных пористых материалов

Изучение иерархической структуры природных материалов помогает создавать интересные биомиметические аналоги, о некоторых из которых уже рассказывал ПерсТ. Одна из первых разработок – самоочищающиеся и супергидрофобные поверхности, использующие “эффект лотоса” [1]. Копирование структуры чешуек на крыльях бабочек позволило синтезировать полимерные пленки, сочетающие свойства фотонного кристалла и супергидрофобность, а также лёгкие светоотражающие покрытия для солнечных концентраторов [2]. Австралийским ученым удалось не только воспроизвести гироидные наноструктуры чешуек бабочки *Callophrus rubi*, но и разработать метод получения более прочных лёгких структур с регулируемыми оптическими свойствами в видимом и ближнем УФ диапазоне. [3]. Созданию прочного и долговечного бетона помогает изучение структуры биокompозитов, например, перламутра раковины морского ушка [4].

Новые биомиметические материалы – материалы Маррея (Murray materials) – разработаны коллективом исследователей из Китая, Великобритании, США, Бельгии “по мотивам” разветвления жилок листа и трахей дыхательной системы насекомых [5].

Английский физиолог С. Д. Муррей ещё в 1926 г. при анализе сосудистой кровеносной системы определил соотношения диаметров сосудов и углов разветвлений, при которых продвижение крови происходит с минимальными затратами энергии (“принцип минимальной работы”) [6]. Биологические организмы за миллионы лет эволюции приобрели иерархическую структуру, соответствующую этому принципу. Так, сумма кубов радиусов жилок (сосудистой системы) листа на всех уровнях остается постоянной, что обеспечивает максимальное поступление воды и минеральных веществ и отвод выработанных в процессе фотосинтеза органических веществ, то есть оптимальный фотосинтез (рис. 1).

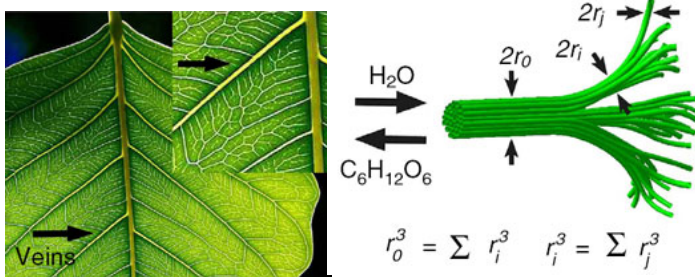


Рис. 1. Слева: фотография жилок листа.

Справа: модель иерархической структуры жилок [5].

В случае дыхательной системы насекомых на всех уровнях разветвления постоянной остается сумма квадратов радиусов трахейных пор (то есть площадь поверхности). Это создает условия для эффективной диффузии газообразных O_2 и CO_2 .

Авторы работы [5] решили использовать закон Маррея для создания новых пористых материалов, обеспечивающих наиболее эффективный массообмен. Однако в первоначальном виде этот закон применим только к процессам с постоянной массой. Ученые разработали обобщенный закон, который допускает её изменение, и на его принципах создали модельную микро-мезо-макро (М-М-М) пористую систему (рис. 2), а затем синтезировали материал Маррея из пористых наночастиц.

Используя обобщенный закон Маррея, авторы [5] получили уравнения, определяющие зависимость размеров синтезируемого материала (высоты h и толщины стенок l вокруг макропоры) от характеристик наночастиц.

Микропористые наночастицы являются базовыми кирпичиками М-М-М материала и определяют структуру на микроуровне. Путем самосборки наночастиц из суспензии при испарении растворителя, а затем послойного осаждения, получают мезо- и макропористую структуру в соответствии с моделью, представленной на рис. 2с.

Этапы синтеза 3D М-М-М материала показаны на рис. 3. В качестве примера авторы [5] использовали наночастицы ZnO , поскольку это многофункциональный материал, имеющий широкое применение. При испарении гексана возникает упорядоченная система макропор, при этом наночастицы выталкиваются на края макропор и образуют сетку компактных кольцевых стенок (с мезопорами между наночастицами). Путем послойного осаждения получают пленку нужной толщины.

Наночастицы ZnO диаметром $d=30$ нм получали при термолитизе Zn -содержащего комплекса. Каждая наночастица по данным ТЕМ (рис. 4) имела в среднем 8 канальных пор ($n=8$), образованных молекулами газа, выходящими из прекурсора во время реакции. Диаметр микропор D_{micro} равен 1.1 нм.

Подобрав нужную концентрацию наночастиц ZnO в гексане, авторы [5] смогли получить параметры иерархической структуры, обеспечивающие эффективный массообмен по закону Маррея: диаметр макропоры $D_{macro} = 1$ мкм, толщина стенок из агрегатов наночастиц $l = 0.5$ мкм. Диаметр мезопор D_{meso} не зависел от концентрации ZnO и был равен 18 нм. Кривые распределения макро-, мезо- и микропор по размерам приведены на рис. 5.

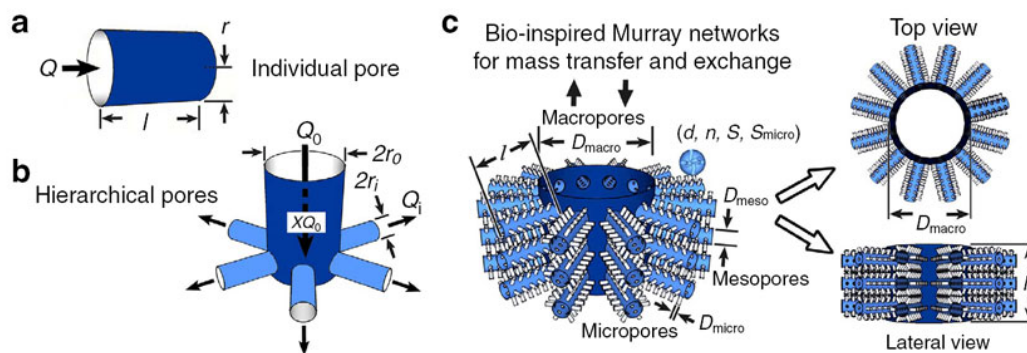


Рис. 2. Иерархическая структура пор в материалах Маррея:

a – модель отдельной поры (Q – количество переносимого вещества);
 b – модель двухуровневой структуры: “родительская” пора, соединенная с “дочерними” порами (X – относительное изменение массы);
 c – модель M-M-M материала Маррея из пористых наночастиц: d – диаметр наночастиц (NPs), n – среднее число микропор в одной наночастице, S – удельная поверхность всех наночастиц, S_{micro} – площадь поверхности микропор, D_{micro} , D_{meso} и D_{macro} – диаметры микропор, мезопор и макропор, соответственно, l – толщина стенок из наночастиц вокруг макропоры, h – высота (толщина) образца (показан вид сверху и сбоку).

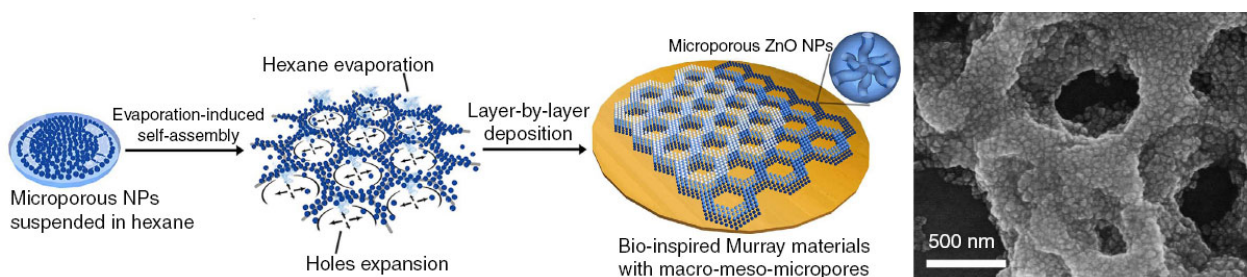


Рис. 3. Процесс изготовления материала Маррея с использованием самосборки наночастиц ZnO при испарении гексана и послойного осаждения (справа – SEM изображение реального ZnO M-M-M материала на Si подложке)

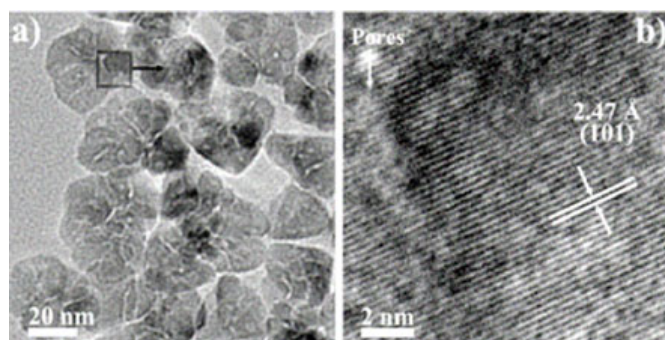


Рис. 4. a – ТЕМ изображение синтезированных наночастиц ZnO; b – увеличенное изображение выделенной области.

Для синтеза 3D ZnO M-M-M материала использовали послойное осаждение и получили пленку толщиной $h = 885$ нм (величина, требуемая по закону Маррея для данных d , D_{meso} и D_{macro}). SEM изображение образца приведено на рис. 3 справа.

Авторы продемонстрировали эффективность синтезированного 3D ZnO M-M-M материала на трех примерах: фотокатализаторы, газовые сенсоры, Li-ионные аккумуляторы.

1. Эффективность фотокаталитического разложения красителя родамина под действием УФ-излучения для разных образцов ZnO представлена на рис. 6 (слева). Скорость разложения для ZnO M-M-M чрезвычайно высока – в 2.5 раза выше, чем для микро-мезопористого M-M ZnO, в 5 раз выше, чем для мезопористого M ZnO и в 17 раз выше, чем для коммерческого ZnO. Кроме того, эксперименты показали, что ZnO M-M-M можно использовать неоднократно.

2. Чувствительность разных образцов ZnO к парам этанола при 330°C показана на рис. 6 (в центре). Достигнутая для ZnO M-M-M величина (457) превосходит чувствительность других ZnO образцов и, по меньшей мере, в 20 раз превышает чувствительность коммерческих SnO₂ сенсоров.

3. Электрохимические характеристики анодов Li-ионных аккумуляторов, полученных осаждением различных ZnO пленок на Cu фольгу, приведены на рис. 6 (справа). ZnO M-M-M обеспечивает сверхвысокую обратимую емкость (в 25 раз выше, чем лучшие современные аноды), и стабильность характеристик при длительном циклировании (до 5000 циклов).

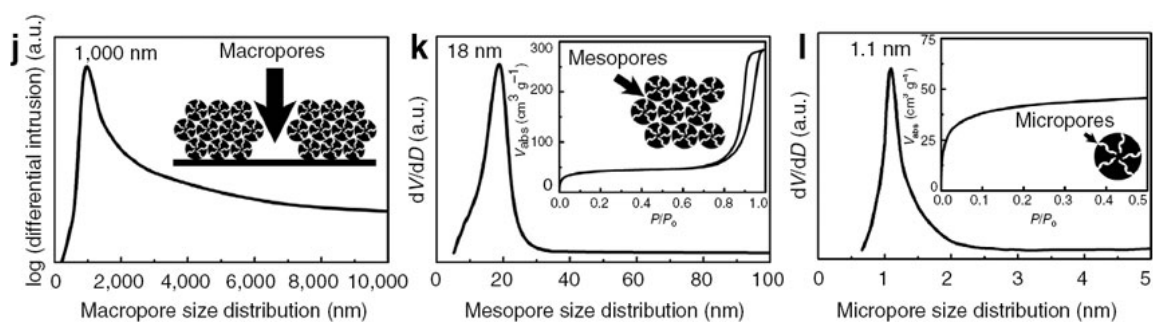


Рис. 5. Кривые распределения макро-, мезо- и микропор ZnO М-М-М материала по размерам. Для к и л показаны соответствующие изотермы адсорбции-десорбции азота.

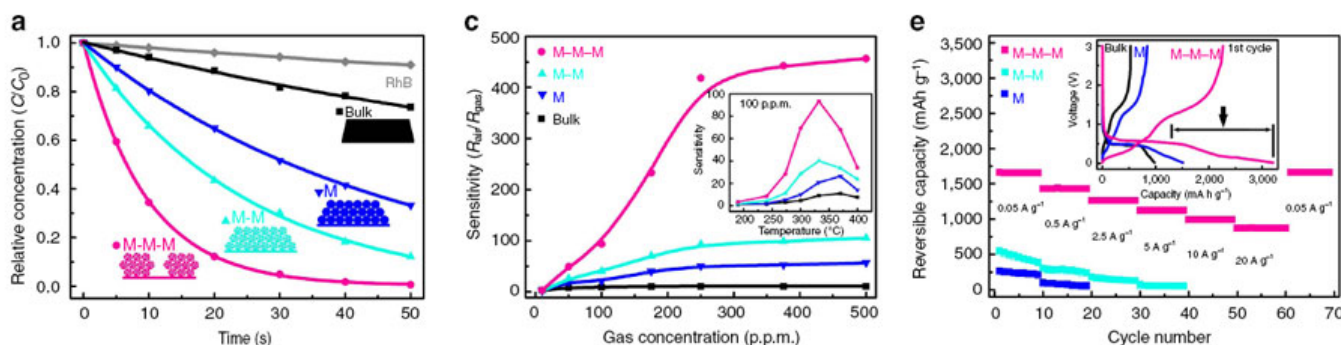


Рис. 6. Характеристики биомиметического материала Маррея ZnO М-М-М в сравнении с другими образцами ZnO: слева – кинетические кривые разложения красителя родамина RhB под действием УФ-излучения; в центре – чувствительность к парам этанола разной концентрации при 330°C (на врезке чувствительность к парам этанола при концентрации 100 p.p.m. для разных температур); справа – электрохимические характеристики различных ZnO/Cu электродов при циклировании.

Эти три примера убедительно показывают, что использование концепции закона Маррея, подсказанное авторам [5] живой природой, открывает новые возможности для создания высокоэффективных устройств. Важно, что синтез материалов Маррея проводят при комнатной температуре и нормальном давлении! Метод простой, основан на самосборке наночастиц и может быть легко масштабирован. Синтетические материалы Маррея из металлических, керамических и других наночастиц смогут найти разнообразное применение в энергетике и экологии.

О. Алексеева

1. [ПерсТ 18, вып. 15/16, с. 5 \(2011\).](#)
2. [ПерсТ 22, вып. 21, с. 5 \(2015\).](#)
3. [ПерсТ 23, вып. 17, с. 2 \(2016\).](#)
4. [ПерсТ 23, вып. 20, с. 4 \(2016\).](#)
5. X.Zheng et al., *Nat. Commun.* **8**, 14921 (2017).
6. C.D.Murray, *J. Gen. Physiol.* **9**, 835 (1926).

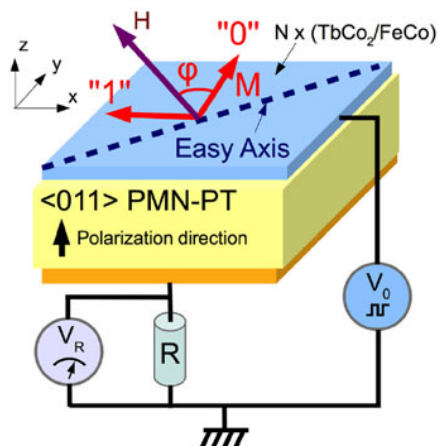
МУЛЬТИФЕРРОИКИ

Магнитоэлектрический эффект учится читать

Перспективы использования магнитоэлектрического эффекта в устройствах памяти обычно обсуждают в контексте ячеек памяти с *электрической записью и магнитным считыванием*. Это предполагает, что проблема записи магнитной информации будет решена за счет использования обратного магнитоэлектрического эффекта (электрическое поле будет порождать изменение магнитного состояния вещества), а считывание будет осуществляться с помощью обычных методов туннельного магнитосопротивления (ТМР).

В результате, опубликовано много работ, посвященных записи информации с помощью обратного магнитоэлектрического эффекта, а на тему считывания за счет прямого эффекта их практически нет. Это отчасти объясняется тем, что проблема чтения магнитной информации считается давно решенной: в современных устройствах магнитной памяти потерями энергии в считывающих ТМР-головках можно пренебречь по сравнению с потерями в катушках записи. Однако, поскольку магнитоэлектрический эффект обещает снизить потери при записи до аттоджоулевого диапазона, то возникает

обратный перекокс, уже не в пользу технологий считывания данных. Складывается ситуация, при которой магнитоэлектрический эффект в ячейках памяти научился прекрасно “писать”, не умея “читать”.



Магнитоэлектрическая ячейка памяти

Этот пробел призвана заполнить недавняя совместная русско-французская статья ученых из ИРЭ РАН, МИРЭА, ИОФ РАН, МФТИ и Лильского университета [1]. Они не только обозначили эту проблему (что само по себе важно), но и продемонстрировали теоретически и экспериментально возможность магнитоэлектрического считывания в той же композитной структуре магнитострикционный материал/пьезоэлектрик, что используется для электрической записи информации.

Ячейка характеризуется двумя устойчивыми состояниями с взаимно перпендикулярными направлениями намагниченности, соответствующими логическим нулю и единице, что достигается приложением постоянного поля под углом 45° к оси магнитной анизотропии (см. рис.).

Переключение между состояниями осуществляется подачей прямоугольного импульса напряжения между слоем магнитного материала и подложкой: сжатие пьезоэлектрического слоя передается магнитострикционному, вызывая переключение направления намагниченности. Авторы [1] продемонстрировали, что такое переключение сопровождается скачком “магнитоэлектрического” напряжения, которое они определяют как разницу между сигналами, снимаемыми с сопротивления R в присутствии поля H и без него. Это позволяет реализовать процедуру считывания с разрушением информации, т.е. только при наличии переключения исходного состояния. Несмотря на грозное название, такая процедура является обычной в электронике, поскольку начальное состояние, будучи считанным, может быть и легко восстановлено дополнительным импульсом. Необходимость сравнения с сигналом в отсутствие магнитного поля делает процедуру еще более сложной, но это вопрос дальнейшего усовершенствования. Главное, авторами продемонстрирована сама возможность магнитоэлектрического считывания.

А. Пятаков

1. A.Klimov et al., *Appl. Phys. Lett.* **110**, 222401 (2017).

КОНФЕРЕНЦИИ

Advances in Quantum Transport in Low Dimensional Systems, 4–5 September 2017, University College London, London, UK

Recent advances in the fabrication of solid-state systems have reached the limit where quantum effects cannot be ignored anymore. This has opened new perspectives for the development of new fundamental physics and products for commercial applications. Due to the rapid development of quantum technologies, active collaboration between theory, experiment and industry is essential to meet future demands. In solid-state quantum technologies there are a number of challenges at the level of both theory and experiment that need to be discussed openly in a platform shared by theorists, experimentalists and industry.

Topics to be discussed:

- Transport in 1D, 2D and 0D systems
- The metal–insulator transition
- Mesoscopic effects
- Quantum pumping
- Quantum and Spin Hall effect
- Spin or charge entanglement
- Topological insulators and superconductors

Important Dates

Abstract submission deadline: **30 June**

Early registration deadline: **28 July**

Registration deadline: **25 August**

E-mail: claire.garland@iop.org

Web: <http://aqt2017.iopconfs.org>

International conference “Cutting-Edge Topics in Quantum Materials” (ParisEdge2017), 16-19 October 2017, ESPCI Paris, France

This is the second edition in a series of conferences that aim at gathering the quantum materials community around exciting themes and topics of recent interest.

Topics:

- Unconventional superconductors
- Metallic phases with remarkable transport properties
- Topological phases
- Non-equilibrium physics in correlated materials

Important Dates

The deadline for the abstract submission is **July 20th**

E-mail: parisedge2017@espci.fr

Web: <http://parisedge2017.espci.fr/>

Экспресс-бюллетень ПерсТ издается совместной информационной группой
ИФТТ РАН и НИЦ «Курчатовский институт»

Главный редактор: И.Чугуева, e-mail: ichugueva@yandex.ru

Научные редакторы К.Кугель, Ю.Метлин

В подготовке выпуска принимали участие О.Алексеева, М.Маслов, А.Пятаков, С.Стрельцов

Выпускающий редактор: И.Фурлетова

Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64^а